

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-007305

(43)Date of publication of application : 10.01.2003

(51)Int.Cl.  
H01M 4/66  
C22C 9/00  
C22C 9/02  
C22C 9/04  
C22C 9/06  
H01M 4/02  
H01M 4/38  
H01M 10/40

(21)Application number : 2002-086530

(22)Date of filing : 26.03.2002

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(72)Inventor : IYORI MASAHIRO  
FUJIMOTO HIROYUKI  
OKAMOTO TAKASHI  
FUJIWARA TOYOKI  
MATSUDA SHIGEKI  
JINNO MARUO

(30)Priority

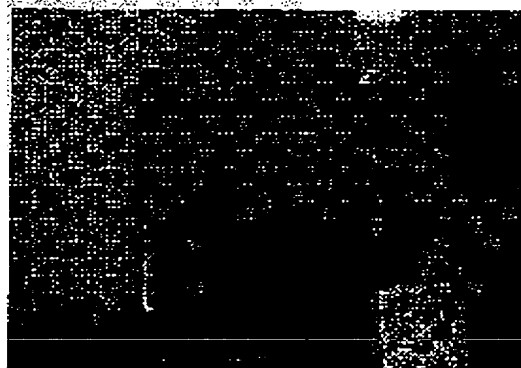
Priority number : 2001121172 Priority date : 19.04.2001 Priority country : JP

## (54) ELECTRODE FOR SECONDARY LITHIUM BATTERY AND SECONDARY LITHIUM BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an electrode made by stacking on the current collector an active thin films which can electrochemically or chemically occlude and release lithium for a secondary lithium battery, which can restrain deformation such as wrinkles, etc., on the current collector by charging and discharging, and can increase energy density per volume of the battery.

SOLUTION: It is featured in that the current collector comprises a copper alloy and has tensile strength of 400 N/mm<sup>2</sup> or more, proportional limit of 160 N/mm<sup>2</sup> or less, elastic coefficient of 1.1 N/mm<sup>2</sup> or more, and surface roughness Ra of 0.01-1  $\mu$ m for a face of the current collector forming the active material thin film.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-7305

(P2003-7305A)

(43) 公開日 平成15年1月10日 (2003.1.10)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード* (参考)
H 0 1 M 4/66		H 0 1 M 4/66	A 5 H 0 1 7
C 2 2 C 9/00		C 2 2 C 9/00	5 H 0 2 9
9/02		9/02	5 H 0 5 0
9/04		9/04	
9/06		9/06	

審査請求 未請求 請求項の数11 OL (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-86530 (P2002-86530)	(71) 出願人	000001889 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(22) 出願日	平成14年3月26日 (2002.3.26)	(72) 発明者	井 寄 将博 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三 洋電機株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2001-121172 (P2001-121172)	(72) 発明者	藤 本 洋行 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三 洋電機株式会社内
(32) 優先日	平成13年4月19日 (2001.4.19)	(74) 代理人	100095382 弁理士 目次 誠 (外1名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用電極及びリチウム二次電池

## (57) 【要約】

【課題】 電気化学的または化学的にリチウムを吸蔵・放出可能な活物質薄膜を、集電体上に堆積して形成したリチウム二次電池用電極において、充放電により集電体にしわ等の変形が発生するのを抑制することができ、リチウム二次電池の体積当りのエネルギー密度を高めることができるリチウム二次電池用電極を得る。

【解決手段】 集電体が銅合金からなり、その引張強さが  $400\text{ N/mm}^2$  以上、比例限界が  $160\text{ N/mm}^2$  以上、弾性係数が  $1.1\text{ N/mm}^2$  以上であり、活物質薄膜が形成されている集電体の面の表面粗さ  $R_a$  が  $0.01 \sim 1\text{ }\mu\text{m}$  であることを特徴としている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電気化学的または化学的にリチウムを吸蔵・放出可能な活物質薄膜を、集電体上に堆積して形成したリチウム二次電池用電極であって、

前記集電体が銅合金からなり、その引張強さが  $400\text{ N/mm}^2$  以上、比例限界が  $160\text{ N/mm}^2$  以上、弾性係数が  $1.1\text{ N/mm}^2$  以上であり、かつ前記活物質薄膜が形成されている前記集電体の面の表面粗さ  $R_a$  が  $0.01 \sim 1\text{ }\mu\text{m}$  であることを特徴とするリチウム二次電池用電極。

【請求項 2】 電気化学的または化学的にリチウムを吸蔵・放出可能な活物質薄膜を、集電体上に堆積して形成したリチウム二次電池用電極であって、

前記集電体が  $\text{Cu-Ni-Si}$  系合金からなり、かつ前記活物質薄膜が形成されている前記集電体の面の表面粗さ  $R_a$  が  $0.01 \sim 1\text{ }\mu\text{m}$  であることを特徴とするリチウム二次電池用電極。

【請求項 3】 電気化学的または化学的にリチウムを吸蔵・放出可能な活物質薄膜を、集電体上に堆積して形成したリチウム二次電池用電極であって、

前記集電体が  $\text{Cu-Cr-Zr}$  系合金からなり、かつ前記活物質薄膜が形成されている前記集電体の面の表面粗さ  $R_a$  が  $0.01 \sim 1\text{ }\mu\text{m}$  であることを特徴とするリチウム二次電池用電極。

【請求項 4】 前記活物質薄膜が形成されている前記集電体の面が、めっき法、気相成長法、エッチング法、または研磨法により粗面化されていることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項 5】 前記粗面化が、めっき法により銅を主成分とするめっき膜を形成することによりなされていることを特徴とする請求項 4 に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項 6】 前記活物質薄膜に前記集電体の成分が拡散していることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項 7】 前記活物質薄膜がその厚み方向に形成された切れ目によって柱状に分離されており、かつ該柱状部分の底部が前記集電体と密着していることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項 8】 前記活物質薄膜が、CVD 法、スパッタリング法、蒸着法、溶射法、またはめっき法により形成されていることを特徴とする請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項 9】 前記活物質薄膜が、シリコン、ゲルマニウム、または錫を主成分とする薄膜であることを特徴とする請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項 10】 前記活物質薄膜が、微結晶シリコン薄

膜または非晶質シリコン薄膜であることを特徴とする請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項 11】 請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の電極からなる負極と、リチウムを吸蔵・放出する物質を活物質に用いた正極と、非水電解質とを備えることを特徴とするリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

10 【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池用電極及びこれを用いたリチウム二次電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、リチウム二次電池の開発が盛んに行われている。リチウム二次電池は、用いられる電極活物質により、充放電電圧、充放電サイクル寿命特性、保存特性などの電池特性が大きく左右される。

20 【0003】負極活物質としてリチウムを用いると、重量当り及び体積当りともに高いエネルギー密度の電池を構成することができるが、充電時にリチウムがデンドライト状に析出し、内部短絡を引き起こすという問題があった (Solid State Ionics, 113-115, p57(1998))。

【0004】これに対し、充電の際に電気化学的にリチウムと合金化するアルミニウム、シリコン、錫などを負極活物質として用いるリチウム二次電池が報告されている (特開平 10-255768 号公報)。

30 【0005】しかしながら、合金化することによりリチウムを吸蔵するこれらの活物質は、リチウムを吸蔵・放出することにより体積が膨張及び収縮するため、充放電に伴い活物質が微粉化したり、活物質が集電体から剥離する。このため、良好な充放電サイクル特性を得ることができないという問題があった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本出願人は、CVD 法やスパッタリング法により、銅箔などの集電体の上に、非晶質シリコン薄膜や微結晶シリコン薄膜を堆積して形成したリチウム二次電池用電極は、活物質薄膜が集電体に密着しているため、良好な充放電サイクル特性を示すことを見出している (特願 2000-321201 号)。

40 【0007】しかしながら、このようなリチウム二次電池用電極においては、活物質薄膜が集電体と密着しているため、充放電反応に伴い活物質薄膜の体積が膨張及び収縮することにより、集電体に大きな応力が働き、集電体にしわなどの変形を生じる場合があった。集電体にしわなどの変形が生じると、この電極を電池内に収納した際、電極が占める体積が大きくなり、体積当りのエネルギー密度が低下するという問題を生じる。

50 【0008】本発明の目的は、充放電により集電体にしわ等の変形が発生するのを抑制することができ、リチウ

ム二次電池の体積当りのエネルギー密度を高めることができるリチウム二次電池用電極及びこれを用いたリチウム二次電池を提供することにある。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の第1の局面に従うリチウム二次電池用電極は、電気化学的または化学的にリチウムを吸蔵・放出可能な活物質薄膜を、集電体上に堆積して形成したリチウム二次電池用電極であり、集電体が銅合金からなり、その引張強さが400N/mm<sup>2</sup>以上、比例限界が160N/mm<sup>2</sup>以上、弾性係数が1.1N/mm<sup>2</sup>以上であり、かつ活物質薄膜が形成されている集電体の面の表面粗さRaが0.01~1μmであることを特徴としている。

【0010】第1の局面によれば、引張強さが400N/mm<sup>2</sup>以上、比例限界が160N/mm<sup>2</sup>以上、弾性係数が1.1N/mm<sup>2</sup>以上の銅合金からなる集電体を用いているので、リチウムの吸蔵・放出に伴う活物質薄膜の膨張・収縮による応力を受けても、集電体にしわ等の変形が生じることがない。また、第1の局面において、集電体の引張強さは480N/mm<sup>2</sup>以上であることが好ましく、比例限界は162N/mm<sup>2</sup>以上であることが好ましく、弾性係数は1.15N/mm<sup>2</sup>以上であることが好ましい。

【0011】上記の引張強さ、比例限界、及び弾性係数は、例えば、インストロン社製のインストロン型5566万能試験機を用いて測定することができる。本発明の第2の局面に従うリチウム二次電池用電極は、電気化学的または化学的にリチウムを吸蔵・放出可能な活物質薄膜を、集電体上に堆積して形成したリチウム二次電池用電極であり、集電体がCu-Ni-Si系合金またはCu-Cr-Zr系合金からなり、かつ活物質薄膜が形成されている集電体の面の表面粗さRaが0.01~1μmであることを特徴としている。

【0012】Cu-Ni-Si系合金としては、例えば、コルソン合金が挙げられる。コルソン合金はNi<sub>2</sub>Si相を析出相とする時効硬化型合金で、Cu-Ni<sub>2</sub>Si擬二元系とみなされる合金である。このようなコルソン合金は引張強さ、比例限界、及び弾性係数が高いので、第1の局面において用いる集電体の材料としても用いることができる。コルソン合金としては、例えば、Ni含有量1.0~4.0重量%、Si含有量0.1~1.0重量%のCu-Ni-Si系合金が挙げられる。また、この合金には、必要に応じて、Mg0.05~0.3重量%、Zn0.05~5.0重量%、Sn5.0重量%以下、P0.1重量%未満が含まれていてもよい。

【0013】Cu-Cr-Zr系合金としては、Cr含有量0.05~0.5重量%、Zr含有量0.01~0.3重量%のものが挙げられる。また、この合金には必要に応じて、Mg0.01~0.3重量%、Zn0.

05~5.0重量%、Sn5重量%以下、P0.1重量%未満が含まれていてもよい。

【0014】第2の局面に従い、Cu-Ni-Si系合金またはCu-Cr-Zr系合金からなる集電体を用いることにより、集電体にしわ等の変形が発生するのを防止することができ、リチウム二次電池の体積当りのエネルギー密度を高めることができる。

【0015】本発明の第1の局面及び第2の局面においては、活物質薄膜が形成されている面の表面粗さRaが0.01~1μmである集電体を用いている。このような表面粗さRaを有する集電体を用いることにより、集電体と活物質薄膜との密着性を高めることができる。表面粗さRaは、日本工業規格(JIS B 0601-1994)に定められており、例えば表面粗さ計により測定することができる。

【0016】上記の表面粗さRaを有する集電体の上に活物質薄膜を形成させることにより、集電体表面に形成されている凹凸に対応した凹凸を活物質薄膜の表面にも形成することができる。活物質薄膜の表面に凹凸を形成することにより、活物質薄膜表面の凹凸の谷部と、集電体表面の凹凸の谷部を結ぶ厚み方向の領域に切れ目が形成され易くなる。このような切れ目は、活物質薄膜の膨張及び収縮により形成することができ、通常は初回以降の充放電により形成される。このような厚み方向の切れ目が形成されることにより、活物質薄膜がこの切れ目によって柱状に分離される。活物質薄膜を柱状に分離することにより、柱状部分の周囲に空隙が形成され、この空隙によって充放電サイクルに伴う活物質薄膜の膨張収縮の変化を吸収することができる。従って、充放電サイクルに伴う薄膜の膨張収縮による応力を緩和することができ、活物質薄膜が微粉化したり、活物質薄膜が集電体から剥離するのを抑制することができ、優れた充放電サイクル特性を得ることができる。

【0017】また、本発明の第1の局面及び第2の局面においては、活物質薄膜に集電体の成分が拡散していることが好ましい。活物質薄膜に集電体の成分が拡散することにより、集電体と活物質薄膜との密着性を高めることができる。集電体の成分として、リチウムと合金化しない銅などの元素が拡散している場合、拡散領域においてリチウムとの合金化が抑制されるため、充放電反応に伴う薄膜の膨張・収縮を抑制することができ、活物質薄膜の集電体からの剥離を生じさせるような応力の発生を抑制することができる。

【0018】集電体表面の表面粗さRaを0.01~1μmとするために、粗面化処理を施してもよい。このような粗面化処理としては、めっき法、気相成長法、エッチング法、及び研磨法等が挙げられる。めっき法及び気相成長法は、銅合金またはCu-Ni-Si系合金からなる基体の上に、表面に凹凸を有する薄膜層を形成することにより表面を粗面化する方法である。めっき法とし

ては、電解めっき法及び無電解めっき法が挙げられる。また、気相成長法としては、スパッタリング法、CVD法、蒸着法などが挙げられる。

【0019】めっき法による粗面化としては、銅や銅-亜鉛合金などの銅を主成分とするめっき膜を、銅合金、Cu-Ni-Si系合金またはCu-Cr-Zr系合金からなる基体上に形成する方法が挙げられる。

【0020】電解めっきにより粗面化する方法としては、例えば、特公昭53-39376号公報に開示された、プリント回路用銅箔に対し一般的に用いられているめっきによる粗面化方法が好ましく用いられる。すなわち、いわゆる「やけめっき」により、粒粉状銅を形成した後、この粒粉状銅めっき層の上に、その凹凸形状を損なわないように「被せめっき」を行い、実質的に平滑なめっき層を堆積させて粒粉状銅をいわゆるコブ状銅とする粗面化方法が挙げられる。

【0021】気相成長法による粗面化の方法としては、銅や銅-亜鉛合金などからなる銅を主成分とする薄膜をスパッタリング法やCVD法で基体上に形成する方法が挙げられる。

【0022】エッチング法による粗面化としては、物理的エッチングや化学的エッチングによる方法が挙げられる。また、研磨法による粗面化としては、サンドペーパーによる研磨やブラスト法による研磨などが挙げられる。

【0023】以下、本発明の第1の局面及び第2の局面に共通する事項について、「本発明」として説明する。本発明における活物質薄膜は、リチウムを吸蔵・放出する薄膜であり、リチウムを合金化することにより吸蔵する活物質であることが好ましい。このような活物質材料としては、シリコン、ゲルマニウム、錫、鉛、亜鉛、マグネシウム、ナトリウム、アルミニウム、カリウム、インジウムなどが挙げられる。これらの中でも、シリコン、ゲルマニウム、及び錫がその高い理論容量から好ましく用いられる。従って、本発明において用いる活物質薄膜は、シリコン、ゲルマニウム、または錫を主成分とする薄膜であることが好ましく、特に好ましくはシリコン薄膜である。

【0024】また、本発明においては、活物質薄膜は、非晶質薄膜または微結晶薄膜であることが好ましい。従って、非晶質シリコン薄膜または微結晶シリコン薄膜であることが特に好ましい。

【0025】本発明において、活物質薄膜は、CVD法、スパッタリング法、蒸着法、溶射法、またはめっき法により形成することができる。このような方法の中でも、CVD法及びスパッタリング法により形成することが好ましい。

【0026】本発明において、集電体は厚みの薄いものであることが好ましく、従って金属箔であることが好ましい。活物質薄膜は、集電体の片面または両面上に堆積

して形成することができる。集電体の両面上に活物質薄膜を形成する場合には、集電体の両面の表面粗さRaが0.01~1μmであることが好ましい。

【0027】本発明における活物質薄膜には、予めリチウムが吸蔵または添加されていてもよい。リチウムは、活物質薄膜を形成する際に添加してもよい。すなわち、リチウムを含有する活物質薄膜を形成することにより、活物質薄膜にリチウムを添加してもよい。また、活物質薄膜を形成した後に、活物質薄膜にリチウムを吸蔵または添加させてもよい。活物質薄膜にリチウムを吸蔵または添加させる方法としては、電気化学的にリチウムを吸蔵または添加させる方法が挙げられる。

【0028】本発明のリチウム二次電池は、上記本発明のリチウム二次電池用電極からなる負極と、リチウムを吸蔵・放出する物質を活物質に用いた正極と、非水電解質とを備えることを特徴としている。

【0029】本発明のリチウム二次電池において用いる非水電解質は、溶媒に溶質を溶解した電解質である。非水電解質の溶媒としては、リチウム二次電池に使用される溶媒であれば特に限定されないが、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどの環状カーボネートや、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートなどの鎖状カーボネートが挙げられる。好ましくは、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合溶媒が用いられる。また、上記環状カーボネートと、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタンなどのエーテル系溶媒や、γ-ブチロラクトン、スルホラン、酢酸メチル等の鎖状エステル等との混合溶媒を用いてもよい。

【0030】非水電解質の溶質としては、リチウム二次電池に用いられる溶質であれば特に限定されるものではなく、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ などが挙げられる。特に、 $\text{LiXF}_y$  (式中、XはP、As、Sb、B、Bi、Al、Ga、またはInであり、XがP、AsまたはSbのときyは6であり、XがB、Bi、Al、Ga、またはInのときyは4である。)と、リチウムペルフルオロアルキルスルホン酸イミド $\text{LiN}(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)$  (式中、m及びnはそれぞれ独立して1~4の整数である。)またはリチウムペルフルオロアルキルスルホン酸メチド $\text{LiC}(\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{SO}_2)(\text{C}_q\text{F}_{2q+1}\text{SO}_2)(\text{C}_r\text{F}_{2r+1}\text{SO}_2)$  (式中、p、q及びrはそれぞれ独立して1~4の整数である。)との混合溶質が好ましく用いられる。これらの中でも、 $\text{LiPF}_6$ と $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ との混合溶質が特に好ましく用いられる。

【0031】また、非水電解質として、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデンなどのポリマー電解質に電解液を含浸したゲル状ポリマー電解質や、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_3\text{N}$ などの無機固体電解質を用いてもよい。

【0032】本発明のリチウム二次電池の電解質は、イオン導電性を発現させる溶質としての $\text{Li}$ 化合物とこれを溶解・保持する溶媒が電池の充電時や放電時あるいは保存時の電圧で分解しない限り、制約なく用いることができる。

【0033】また、正極に用いる正極活物質としては、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ などのリチウム含有遷移金属酸化物や、 $\text{MnO}_2$ などのリチウムを含有していない金属酸化物が例示される。また、この他にも、リチウムを電気化学的に挿入・脱離する物質であれば、制限なく用いることができる。

【0034】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲に\*

集電体	基板	厚み ( $\mu\text{m}$ )	引張強さ ( $\text{N/mm}^2$ )	比例限界 ( $\text{N/mm}^2$ )	弾性係数 ( $\times 10^4 \text{N/mm}^2$ )	表面粗さ $R_a$ ( $\mu\text{m}$ )
a 1	コルソン合金	24.7	520	165	1.2	0.43
a 2	Cu-Cr-Zr-Mg合金	24.0	535	175	1.3	0.50

【0039】次に、集電体 a 1 及び a 2 の上に、RF スパッタリング法により負極活物質となるシリコン薄膜を形成した。スパッタリングの条件は、スパッタガス：アルゴン ( $\text{Ar}$ )、スパッタガス流量：100 sccm、基板温度：室温（加熱なし）、反応圧力：0.133 Pa ( $1.0 \times 10^{-3} \text{Torr}$ )、高周波電力：200 W とした。シリコン薄膜は、その厚みが 5.5  $\mu\text{m}$  となるまで堆積させた。

【0040】得られたシリコン薄膜について、ラマン分光分析を行ったところ、480  $\text{cm}^{-1}$  近傍のピークは検出されたが、520  $\text{cm}^{-1}$  近傍のピークは検出されなかった。このことから、得られたシリコン薄膜は非晶質シリコン薄膜であることがわかる。

【0041】シリコン薄膜を集電体とともに 2 cm  $\times$  2 cm の大きさに切り出し、ニッケルリード線を取り付けた後、100℃で2時間真空下に乾燥して、実施例 1（集電体 a 1）の作用極及び実施例 2（集電体 a 2）の作用極を得た。

【0042】【ピーカーセルの作製】上記の作用極を用い、アルゴンガス雰囲気下のグローブボックス中で、図 4 に示すような三電極式ピーカーセルを作製した。図 4 に示すように、ピーカーセルは、容器 1 内に入れられた電解液中に、対極 3、作用極 4、及び参照極 5 を浸漬することにより構成されている。電解液 2 としては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比 3 :

\*において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0035】（実施例 1 及び 2）

【作用極の作製】コルソン合金箔に電解めっきによる銅のやけめっきを施し、粒粉状銅を形成した。さらに、該粒粉状銅めっき層の上にその凹凸形状を損なわないように、緻密な銅めっき（被せめっき）を行い、粒粉状銅とコルソン合金箔との密着性を向上させた粗面化銅合金箔を作製し、集電体 a 1 とした。

【0036】次に、Cu-Cr-Zr-Mg 合金からなる金属箔に、集電体 a 1 と同様に、やけめっき及び被せめっきを施し、集電体 a 2 を作製した。集電体 a 1 及び a 2 の厚み、引張強さ、比例限界、弾性係数、及び表面粗さ  $R_a$  を表 1 に示す。

【0037】なお、厚みは、マイクロメーターで測定した値であり、引張強さ、比例限界、及び弾性係数は、インストロン社製のインストロン型 5566 万能試験機を用いて測定した値である。また、表面粗さ  $R_a$  は、表面粗さ計により測定した値である。

【0038】

【表 1】

7 の割合で混合した溶媒に対し、 $\text{LiPF}_6$  を 1 モル / リットル溶解した電解液を用いた。対極 3 及び参照極 5 としてはリチウム金属を用いた。

【0043】【充放電サイクル特性の評価】上記のようにして作製したピーカーセルを、25℃にて 4 mA の定電流で、作用極の電位が 0 V (vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) に達するまで充電した後、4 mA の定電流で、作用極の電位が 2 V (vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) に達するまで放電し、単位面積当りの放電容量及び初期サイクルにおける充放電効率を評価した。なお、初期サイクルの充放電効率（初期充放電効率）とは、以下の式により算出されるものである。

初期充放電効率 (%) = 初期の放電容量 ÷ 初期の充電容量  $\times 100$

40 評価結果を表 3 に示す。

【0044】【電極厚みの評価】充放電試験前及び充放電試験後の作用極の厚みをマイクロメーターで測定し、充放電試験前後の厚みの変化を求めた。なお、電極については中央部及び四隅の合計 5 点の厚みを測定し、その平均値を電極の厚みとした。評価結果を表 4 に示す。

【0045】（比較例 1 及び 2）集電体 b 1 として、表 2 に示すような物性値の電解銅箔を用いた。集電体 b 2 としては、圧延銅箔（表面粗さ  $R_a = 0.1 \mu\text{m}$ ）に対し、実施例 1 と同様の電解めっきによる粗面化処理を施したものをを用いた。集電体 b 1 及び b 2 の厚み、引張強

さ、比例限界、弾性係数、及び表面粗さRaを表2に示す。 \* 【0046】

\* 【表2】

集電体	基板	厚み ( $\mu\text{m}$ )	引張強さ ( $\text{N}/\text{mm}^2$ )	比例限界 ( $\text{N}/\text{mm}^2$ )	弾性係数 ( $\times 10^4 \text{N}/\text{mm}^2$ )	表面粗さRa ( $\mu\text{m}$ )
b1	電解銅箔	25.2	280	155	1.0	0.52
b2	圧延銅箔	25.4	250	115	1.0	0.65

【0047】集電体b1及びb2の上に、実施例1及び2と同様にして、非晶質シリコン薄膜を形成し、実施例1及び2と同様にして比較例1（集電体b1）及び比較例2（集電体b2）の作用極を作製した。

【0048】これらの作用極を用いて実施例1及び2と同様にしてピーカーセルを作製し、各ピーカーセルについて、初期放電容量及び初期充放電効率を測定し、その結果を表3に示した。

【0049】

【表3】

作用極	初期放電容量 ( $\text{mAh}/\text{cm}^2$ )	初期充放電効率 (%)
実施例1	3.83	94.8
実施例2	3.67	95.5
比較例1	3.48	94.4
比較例2	3.67	94.0

※【0050】表3に示す結果から明らかなように、実施例1及び2並びに比較例1及び2のいずれの電極においても、3.5mAh/cm<sup>2</sup>程度の放電容量が得られており、94%以上の初期充放電効率が得られている。これは、いずれの集電体も表面が粗面化されており、また、活物質薄膜が厚み方向に形成された切れ目によって柱状に分離されているので、活物質薄膜が剥離または崩壊することなく、集電体と密着しているためと考えられる。

【0051】また、比較例1及び2の作用極についても、実施例1及び2の作用極と同様にして、充放電試験前後の厚みを測定し、充放電試験前後の厚みの変化を求め、表4に結果を示した。

20 【0052】

【表4】

※

作用極	充放電試験前の厚み ( $\mu\text{m}$ )	充放電試験後の厚み ( $\mu\text{m}$ )	充放電試験前後の厚み変化 ( $\mu\text{m}$ )
実施例1	30.2	37.2	6.8
実施例2	30.1	40.8	10.7
比較例1	30.7	252.7	222
比較例2	30.9	273.9	243

【0053】表4から明らかなように、実施例1及び2の作用極は、比較例1及び2の作用極に比べ、充放電試験前後の厚みの変化が著しく小さくなっている。これは、実施例1及び2の作用極においては、充放電試験によっても集電体にしわなどの変形が生じないためである。

【0054】図1は、充放電試験後の実施例1の作用極の状態を示す写真であり、図2及び図3は、それぞれ充放電試験後の比較例1及び2の作用極の状態を示す写真である。図1～図3からも明らかなように、比較例1及び2の作用極においては多数のしわによる集電体の変形が認められるのに対し、実施例1の作用極では、しわなどの変形はほとんど認められていない。

【0055】従って、実施例1の電極を用いることにより、体積当りのエネルギー密度の高いリチウム二次電池が得られることがわかる。

【0056】

【発明の効果】本発明によれば、充放電により集電体にしわ等の変形が発生するのを抑制することができ、リチウム二次電池の体積当りのエネルギー密度を高めることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に従う実施例の電極の充放電試験後の状態を示す図。

【図2】比較例の電極の充放電試験後の状態を示す図。

【図3】比較例の電極の充放電試験後の状態を示す図。

【図4】三電極式ピーカーセルを示す概略構成図。

【符号の説明】

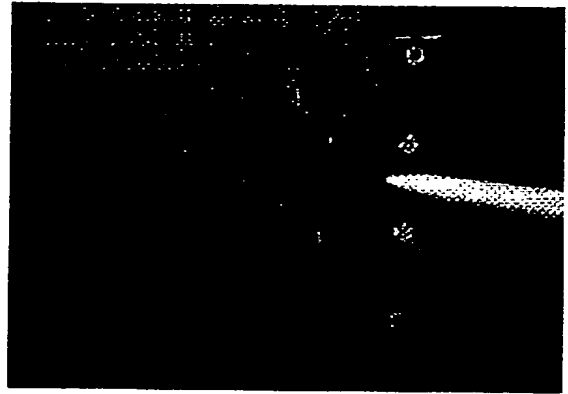
- 1…容器
- 2…電解液
- 3…対極
- 4…作用極
- 5…参照極



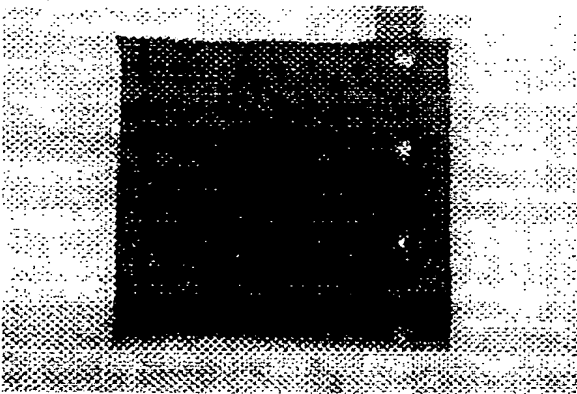
【図 1】



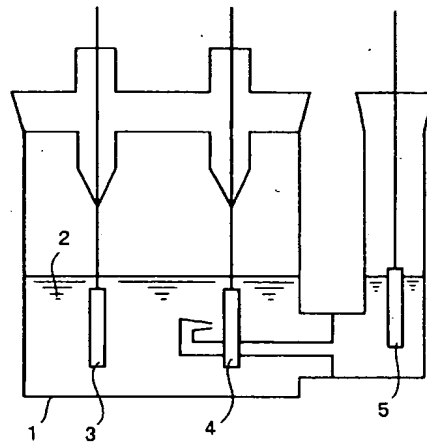
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

特コード (参考)

H 0 1 M 4/02

H 0 1 M 4/02

D

4/38

4/38

Z

10/40

10/40

Z

(72) 発明者 岡本 崇

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三  
洋電機株式会社内

(72) 発明者 神野 丸男

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三  
洋電機株式会社内

(72) 発明者 藤原 豊樹

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三  
洋電機株式会社内

(72) 発明者 松田 茂樹

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三  
洋電機株式会社内

F ターム(参考) 5H017 AA03 AS02 BB00 BB06 BB14  
BB16 CC01 DD01 EE01 HH01  
HH04  
5H029 AJ03 AJ11 AK02 AK03 AL11  
AL12 AM03 AM04 AM05 AM07  
BJ13 CJ24 CJ25 DJ07 DJ14  
DJ17 EJ01  
5H050 AA08 AA14 BA17 CA02 CA07  
CB11 CB12 DA07 FA04 FA10  
FA15 FA18 GA22 GA24 GA25

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**